

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 207 004
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86810286.4

(51) Int. Cl. 4: **C 07 D 417/04, C 07 D 417/14,**
A 01 N 43/82

(22) Anmeldetag: 23.06.86

(30) Priorität: 28.06.85 CH 2752/85
23.08.85 CH 3640/85
27.05.86 CH 2131/86

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,**
CH-4002 Basel (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **30.12.86**
Patentblatt 86/52

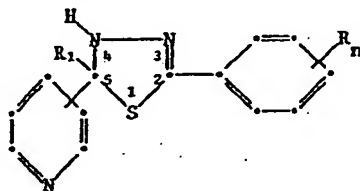
(72) Erfinder: **Farooq, Saleem, Dr., Kirchackerstrasse 27,**
CH-4422 Arisdorf (CH)
Erfinder: **Ehrenfreund, Josef, Dr., Amselstrasse 11,**
CH-4123 Allschwil (CH)
Erfinder: **Waespe, Hans-Rudolf, Dr., Feldstrasse 86,**
CH-4123 Allschwil (CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

(54) Substituierte 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole.

(57) Neue gegebenenfalls substituierte 2-Phenyl-5-Pyridyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole der Formel

neuen Verbindungen weisen insbesondere gute Wirksamkeit gegen pflanzenschädigende saugende Insekten auf.



worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, substituiertes Phenylalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Pyridyloxy oder substituiertes Pyridyloxy bedeuten und

n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie deren Salze und optischen Isomeren; Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel zur Verwendung in der Schädlingsbekämpfung, insbesondere zur Bekämpfung von Pflanzen und Tiere befallenden Insekten. Die

EP 0 207 004 A2

CIBA-GEIGY AG

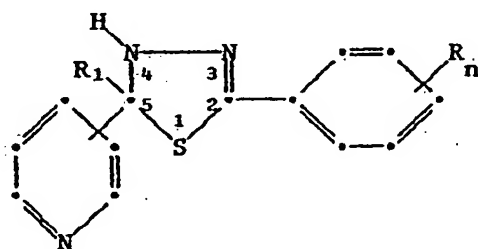
5-15409/1-3

Basel (Schweiz)

Substituierte 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, gegebenenfalls substituierte 2-Phenyl-5-pyridyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Verbindungen der Formel I



(I),

worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, substituiertes Phenylalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Pyridyloxy oder substituiertes Pyridyloxy bedeuten und

n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie die Salze und optischen Isomeren einer Verbindung der Formel I.

Bevorzugt werden erfindungsgemäss Verbindungen der Formel I, worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

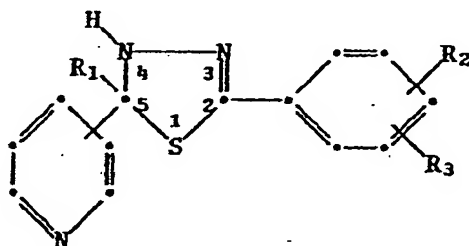
R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen bedeuten und

n für eine Zahl von 1 bis 5 steht.

Weiterhin bevorzugt werden erfindungsgemäss Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist.

Falls R in den Verbindungen der Formel I die Bedeutung substituiertes Phenyl, substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes Phenylthio oder substituiertes Pyridyloxy hat, wobei diese Reste 1- bis 3-fach, vorzugsweise 1-fach, substituiert sein können, kommen als Substituenten unabhängig voneinander vorzugsweise die folgenden in Betracht: C₁-C₄-Alkyl, Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen und C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen.

Von besonderem Interesse sind solche erfindungsgemässen Verbindungen der Formel Ia)



(Ia),

worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro

bedeuten; sowie die Salze einer Verbindung der Formel Ia), und insbesondere solche Verbindungen der Formel Ia), worin R_1 Wasserstoff, Methyl oder Aethyl; R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder in 2- und/oder 4-Stellung befindliches Halogen bedeuten.

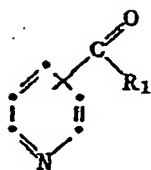
Bevorzugt sind daneben solche erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I bzw. Ia), worin R_1 und/oder R_3 Wasserstoff bedeuten.

Aufgrund ihrer biologischen Wirkung sind diejenigen Verbindungen der Formel I bzw. Ia besonders interessant, worin der Pyridylrest mit seiner 3-Stellung an die 5-Stellung des 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolringes gebunden ist.

Der vorliegende Erfindungsgegenstand umfasst auch die Salze, insbesondere die pflanzenphysiologisch unbedenklichen Salze, der Verbindungen der Formeln I bzw. Ia). Als derartige Salze mit organischen und anorganischen Säuren kommen z.B. die folgenden in Betracht: Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Hydrogensulfate, Chlorate, Perchlorate, Rhodanide, Nitrate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Tetrafluorborate, Formiate, Acetate, Trichloracetate, Trifluoracetate, Phenylsulfonate, Oxalate, Malonate, Succinate, Malate, Tartrate oder Citrate.

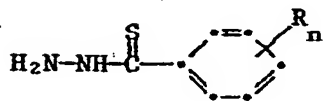
Der vorliegende Erfindungsgegenstand umfasst weiterhin die optischen Isomeren der Verbindungen der Formeln I bzw. Ia), die aus den racemischen Formen in an sich bekannter Weise mit Hilfe der üblichen Trennungsmethoden erhalten werden können.

Die Verbindungen der Formel I bzw. Ia) können in an sich bekannter Weise (vgl. D.M. Evans et al., J.Chem.Soc., Chem. commun. 1982, 188; K.N. Zelenin et al., Khim. Geterotsikl. Soedin, 1982 No. 7, 904) hergestellt werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



(II)

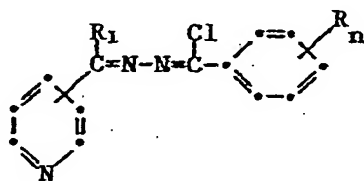
mit einer Verbindung der Formel III



(III),

wobei in den Verbindungen II und III R_1 , R und n die vorstehend unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben (Verfahren a).

Die Verbindungen der Formel I bzw. Ia) können weiterhin in neuartiger Weise dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der Formel IV



(IV),

worin R_1 , R_2 und n die vorstehend unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Sulfid umgesetzt (Verfahren b).

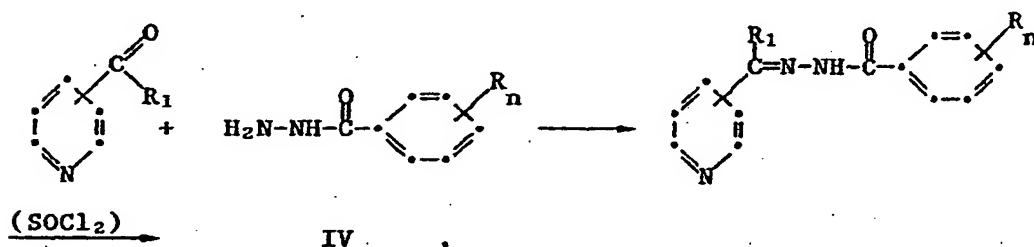
Gegebenenfalls kann man eine wie vorstehend angegeben erhaltene Verbindung der Formeln I bzw. Ia) in an sich bekannter Weise in eines ihrer Salze überführen.

Das zu den erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) führende Verfahren a) wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel vorgenommen. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol; Ketone, wie Aceton, Cyclohexanon und Methyläthylketon; Aether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und Diäthyläther; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol; Alkohole, wie Aethanol und Propanol; Ester aliphatischer Säuren, wie Aethylacetat; aliphatische Amide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid;

Dimethylsulfoxid und andere Lösungsmittel, die die Reaktion nicht beeinträchtigen. Diese Lösungsmittel können auch als Gemische verwendet werden. Die Reaktionstemperatur kann in einem weiten Bereich von -10 bis $+200^{\circ}\text{C}$ liegen. Bevorzugt wird ein Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 150°C .

Verfahren b) wird vorzugsweise in einem polaren Lösungsmittel, wie Wasser, einem Alkohol, z.B. Methanol oder Aethanol, durchgeführt. Die Ringschlussreaktion wird mit einem Sulfid, vorzugsweise einem löslichen Metallsulfid, wie Natrium- oder Kaliumsulfid, oder einem entsprechenden Hydrogensulfid vorgenommen, wobei ein alkalisches Milieu bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur kann im Bereich von -15 bis $+100^{\circ}\text{C}$ liegen. Bevorzugt wird ein Temperaturbereich von -10 bis $+50^{\circ}\text{C}$, z.B. Raumtemperatur.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Pyridin-carbonylverbindungen der Formel II und Thiobenzoesäurehydrazide der Formel III sind bekannt und können analog bekannter Verfahren erhalten werden. Die substituierten 2,3-Diazabutadiene der Formel IV, die als neue Verbindungen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden, sind analog bekannter Arbeitsweisen (vgl. W.T. Flowers et al, J.Chem.Soc., Perkin. Trans., 1 (2), 349, 1981) wie folgt zugänglich, wobei R_1 , R und n die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben:



Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) bei guter Pflanzenverträglichkeit und geringer Warmblütertoxizität ausgezeichnete Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel aufweisen. Sie eignen sich vor allem zur Bekämpfung von Pflanzen und Tieren befallenden Schädlingen.

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) zur Bekämpfung von Insekten der Ordnungen Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera und Hymenoptera sowie von Vertretern der Ordnung Akarina.

Die gute pestizide Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen entspricht einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50-60 % der erwähnten Schädlinge.

Mit Hilfe der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I bzw. Ia können vor allem pflanzenschädigende Insekten, speziell pflanzenschädigende Insekten in Zier- und Nutzpflanzungen, insbesondere in Baumwollkulturen, Gemüsekulturen, Reiskulturen und Obstkulturen bekämpft werden. In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass die genannten Verbindungen sich sowohl durch eine stark ausgeprägte systemische, vor allem aber durch Kontakt-Wirkung gegen saugende Insekten, insbesondere gegen Insekten der Familie Aphididae (wie z.B. *Aphis fabae*, *Aphis craccivora* und *Myzus persicae*), welche sich mit herkömmlichen Mitteln nur schwierig bekämpfen lassen, auszeichnen.

Die Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) zeichnen sich weiterhin durch eine gute Wirkung gegen larvale Insektenstadien und Nymphen, speziell von fressenden Schadinsekten, aus. Insbesondere können die Verbindungen der Formel I mit ausgezeichnetem Erfolg gegen pflanzenschädigende Zikaden, speziell in Reis-Kulturen, eingesetzt werden. Die Verbindungen eignen sich ferner zur Bekämpfung von Ektoparasiten, z.B. *Lucilia sericata*, sowie von Zecken an Haus- und Nutztieren, z.B. durch Tier-, Stall- und Weidebehandlung.

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen bzw. der sie enthaltenden Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände

anpassen. Als Zusätze kommen z.B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe und *Bacillus thuringiensis*-Präparate.

Die Verbindungen der Formeln I bzw. Ia) werden in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren, wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen, werden ebenso wie die Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierung, d.h. die den Wirkstoff, bzw. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit anderen Insektiziden oder Akariziden, und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen, werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester, wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone, wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl, oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von granulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formeln I bzw. Ia) oder der Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren ($C_{10}-C_{22}$), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Tallöl gewonnen werden können. Ferner sind als Tenside auch die Fettsäuremethyl-aurin-salze sowie modifizierte und nicht modifizierte Phospholipide zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen im allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes. Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes, in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. Weiterhin geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanoole, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und

Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt. Ferner kommen auch Fettsäure-ester von Polyoxyäthylensorbitan, wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Diese Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Äthylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di-(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual"

MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979;

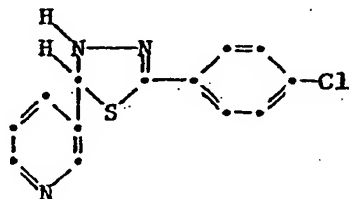
Dr. Helmut Stache "Tensid Taschenbuch", Carl Hanser Verlag
München/Wien 1981.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten - auf das Gewicht bezogen - in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 %, eines Wirkstoffes der Formel I oder Kombinationen davon mit andern Insektiziden oder Akariziden, 1 bis 99,9 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 20 %, eines Tensides. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Zubereitungen, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Beispiel 1: Herstellung von 2-(4-Chlorphenyl)-5-(pyrid-3-yl)-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol

Es werden 39,2 g p-Chlorthiobenzoessäure-hydrazid in 350 ml Aethanol gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Stickstoff 21,4 g Pyridin-3-aldehyd (gelöst in 20 ml Aethanol) zugetropft. Die Reaktionstemperatur wird durch Kühlung auf 20°C gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wird während 1 Stunde bei Rückflusstemperatur nachgerührt und anschliessend das Reaktionsgemisch durch feinteilige Diatomeenerde filtriert. Das Filtrat wird auf Dreiviertel seines Anfangsvolumens eingeeengt und das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält die Titelverbindung der Formel

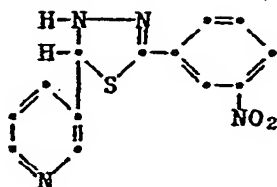


mit einem Smp. von 106-108°C (Verbindung Nr. 1.1).

Beispiel 2: Herstellung von 2-(3-Nitrophenyl)-5-(pyrid-3-yl)-4,5-dihydro-1,3,5-thiadiazol

Eine Lösung von 8,7 g Kaliumhydroxyd in 100 ml Aethanol wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Zu dieser Lösung werden 8,7 g Kaliumhydroxyd in 100 ml Aethanol zugetropft. Anschliessend wird die erhaltene Lösung mit 22,4 g 1-Chlor-1-(3-nitrophenyl)-4-(3-pyridyl)-2,3-diazabutadien portionsweise unter Eiskühlung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird während 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, dann eingeeengt und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Die Essigester-Lösung wird zweimal mit Wasser und zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft.

Man erhält auf diese Weise die Titelverbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 109-111°C (Verbindung Nr. 1.2).

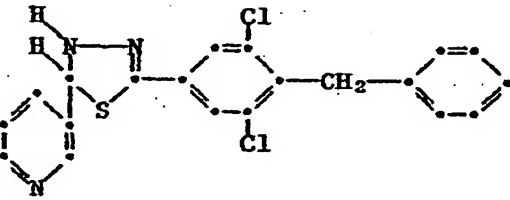
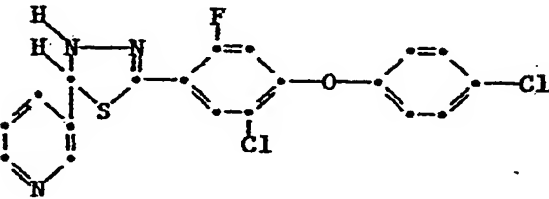
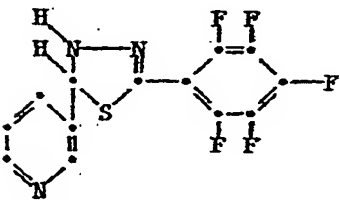
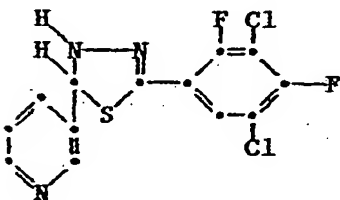
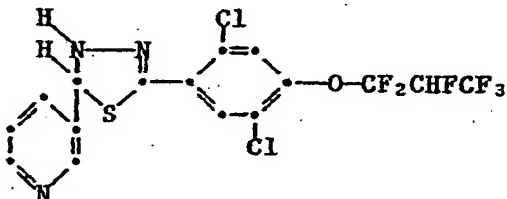
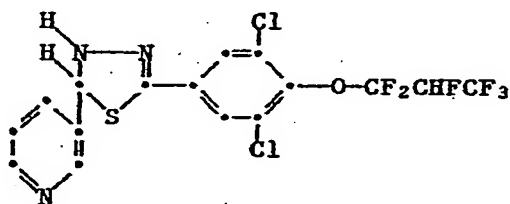
Entsprechend den vorstehend beschriebenen Arbeitsweisen werden die folgenden Verbindungen der Formel Ia) hergestellt.

Verbindung Nr.	Stellung Pyridylrest	R ₁	R ₂	R ₃	physikal. Daten
1.3	2	H	4-Cl	H	Smp. 91- 93°C
1.4	4	H	4-Cl	H	Smp. 145-147°C
1.5	3	-CH ₃	4-Cl	H	Smp. 119-120°C
1.6	3	H	H	H	Smp. 70- 73°C
1.7	3	-CH ₃	H	H	$n_D^{20} = 1,6450$
1.8	4	-CH ₃	4-Cl	H	Smp. 123-125°C
1.9	2	-CH ₃	4-Cl	H	Smp. 92- 93°C
1.10	3	H	2-Cl	H	Smp. 125-126°C
1.11	3	H	2-F	H	Smp. 78- 80°C
1.12	3	H	4-CH ₃	H	Smp. 118-119°C
1.13	3	H	4-CF ₃	H	Smp. 98-100°C
1.14	3	H	3-F	H	Smp. 73- 75°C
1.15	3	H	4-F	H	Smp. 103-105°C
1.16	3	H	4-Br	H	Smp. 126-128°C
1.17	3	H	3-Cl	H	Smp. 86- 87°C
1.18	3	H	3-CH ₃	H	Smp. 80- 82°C
1.19	3	H	4-OCH ₃	H	Smp. 93- 94°C
1.20	3	H	3-Cl	4-Cl	Smp. 104-108°C

Wie vorstehend beschrieben sind auch die folgenden Verbindungen der Formel Ia) erhältlich:

Stellung Pyridylrest	R ₁	R ₂	R ₃
2	n-C ₄ H ₉	H	H-CH ₃
4	H	H	4-n-C ₄ H ₉
2	-CH ₃	4-OCH ₃	H
4	-C ₂ H ₅	H	-OCH ₃
2	-n-C ₃ H ₇	2-F	H
4	H	2-Cl	6-Cl
3	H	2-Cl	4-Cl
3	H	2-Cl	3-Cl
3	H	3-F	5-F
3	H	3-F	4-F
3	H	2-F	4-F
3	H	2-F	3-F
3	H	4-OCF ₃	H
3	H	4-OCF ₂ CHF ₂ CF ₃	H
3	H	4-OCHF ₂	H
3	H	4-CN	H
3	H	4-O-Phenyl	H
3	H	4-CH ₂ -Phenyl	H
3	H	4-S-Phenyl	H
3	H	3-O-Phenyl	H
3	H	4-O-(3,5-Cl ₂ -Pyridyl)	H
3	H	4-C ₂ H ₅	H
3	H	3-Cl	5-Cl

Daneben sind, wie vorstehend beschrieben die folgenden, der Formel I entsprechenden Verbindungen erhältlich:



Wie vorstehend beschrieben sind ferner die folgenden Salze einer Verbindung der Formel Ia erhältlich:

Ver- bindung Nr.	Stellung Pyridyl- rest	R ₁	R ₂	R ₃	salzbildende Säure	Physikal. Daten [°C]
2.1	3	H	4-Cl	H	Oxalsäure	Smp. 200-201
2.2	3	H	4-Cl	H	HBr	Smp. 232-234
2.3	3	H	4-Cl	H	p-Toluolsulfonsäure	Smp. 261-262
2.4	3	H	4-Cl	H	Benzoessäure	Smp. 70- 72
2.5	3	H	4-Cl	H	HCl	Smp. 192-193
2.6	3	H	4-Cl	H	HBr	Smp. 228-229

Beispiel 3:

Formulierungen für Wirkstoffe der Formeln I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 resp. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden (% = Gewichtsprozent):

1. Spritzpulver

Wirkstoff oder Wirkstoff-

kombination

Na-Ligninsulfonat

Na-Laurylsulfat

Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat

Octylphenolpolyäthylenglykoläther

(7-8 Mol AeO)

Hochdisperse Kieselsäure

Kaolin

a)	b)	c)
25 %	50 %	75 %
5 %	5 %	-
3 %	-	5 %
-	6 %	10 %
-	2 %	-
5 %	10 %	10 %
62 %	27 %	-

Der Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen.

Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

2. Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4 %
Cyclohexanon	30 %
Xylolgemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

3. Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	5 %	8 %
Talkum	95 %	-
Kaolin	-	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

4. Extruder-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	10 %
Na-Ligninsulfonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

5. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	3 %
Polyäthylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

6. Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	40	%
Aethylenglykol	10	%
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6	%
Na-Ligninsulfonat	10	%
Carboxymethylcellulose	1	%
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2	%
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8	%
Wasser	32	%

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Beispiel 4: Wirkung gegen Musca domestica

Je 50 g frisch zubereitetes CSMA-Nährsubstrat für Maden werden in Becher eingewogen. Von einer 1 Gew.-%igen acetonischen Lösung des betreffenden Wirkstoffes wird eine bestimmte Menge auf das in den Bechern befindliche Nährsubstrat pipettiert, so dass sich eine Wirkstoffkonzentration von 400 ppm ergibt. Nach dem Durchmischen des Substrates lässt man das Aceton mindestens 20 Stunden lang verdampfen.

Dann werden pro Wirkstoff je 25 eintägige Maden von Musca domestica in die das so behandelte Nährsubstrat enthaltenden Becher gegeben. Nachdem sich die Maden verpuppt haben, werden die gebildeten Puppen durch Ausschwemmen mit Wasser von dem Substrat abgetrennt und in mit Siebdeckeln verschlossenen Gefässen deponiert.

Die pro Ansatz ausgeschwemmten Puppen werden gezählt (toxischer Einfluss des Wirkstoffes auf die Madenentwicklung). Dann wird nach 10 Tagen die Anzahl der aus den Puppen geschlüpften Fliegen bestimmt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung im obigen Test.

Beispiel 5: Wirkung gegen *Lucilia sericata* (Larven)

Zu 9 ml eines Zuchtmediums wird bei 50°C 1 ml einer 0,5 % Aktivsubstanz enthaltenden wässrigen Zubereitung gegeben. Nun werden ca. 30 frisch geschlüpfte *Lucilia sericata*-Larven zum Zuchtmedium gegeben. Nach 48 und 96 Stunden wird die insektizide Wirkung durch Ermittlung der Abtötungsrate festgestellt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen *Lucilia sericata*.

Beispiel 6: Wirkung gegen *Aedes aegypti* (Larven)

Auf die Oberfläche von 150 ml Wasser, das sich in einem Behälter befindet, wird so viel einer 0,1%igen acetonischen Lösung des Wirkstoffes pipettiert, dass eine Konzentration von 200 ppm erhalten wird. Nach Verdunsten des Acetons wird der Behälter mit 30 bis 40 2-tägigen *Aedes*-Larven beschickt. Nach 2 und 7 Tagen wird die Mortalität geprüft.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung im obigen Test.

Beispiel 7: Kontaktwirkung auf *Aphis craccivora*

In Töpfen angezogene 4-5 Tage alte Erbsenkeimlinge (*Vicia faba*) werden vor Versuchsbeginn mit je ca. 200 Individuen der Spezies *Aphis craccivora* besiedelt. Die so behandelten Pflanzen werden 24 Stunden später mit einer wässrigen Zubereitung enthaltend die zu prüfenden Verbindung bis zur Tropfnässe direkt besprüht. Man

verwendet pro Test-Verbindung zwei Pflanzen. Eine Auswertung der erzielten Abtötungsrate erfolgt nach weiteren 24 und 72 Stunden. Der Versuch wird bei 21-22°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von etwa 55 % durchgeführt.

Eine Mortalität von 80-100 % in diesem Test ergibt die Verbindung Nr. 1.1 gemäss Beispiel 1 bei 3 ppm. Die gleiche Wirkung zeigen bei 400 ppm die Verbindungen Nr. 1.6, 1.11, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 und 2.5.

Beispiel 8: Systemische Wirkung auf Aphis craccivora

Bewurzelte Bohnenpflanzen werden in Töpfe, welche 600 ccm Erde enthalten, verpflanzt. Anschliessend giesst man 50 ml einer Zubereitung der zu prüfenden Verbindungen (erhalten aus einem 25 %igen Spritzpulver) in einer Konzentration von 800 ppm direkt auf die Erde in den Töpfen.

Nach 24 Stunden werden auf die oberirdischen Pflanzenteile Blattläuse der Spezies *Aphis craccivora* gesetzt und die Pflanzen mit einem Plastikzylinder überstülpt, um die Läuse vor einer eventuellen direkten Kontakt- oder Gaswirkung der Testsubstanz zu schützen.

Die Auswertung der erzielten Abtötung erfolgt 48 und 72 Stunden nach Versuchsbeginn. Pro Testsubstanz werden zwei Pflanzen, je eine in einem separaten Topf, verwendet. Der Versuch wird bei 25°C und ca. 70 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung in diesem Test.

Beispiel 9: Kontaktwirkung auf Myzus persicae

Etwa 4 bis 5 Tage alte, in Wasser angezogene Erbsenkeimlinge (*Vicia faba*) werden vor Versuchsbeginn jeweils mit ca. 200 Individuen der Spezies *Myzus persicae* besiedelt. Die so behandelten Pflanzen werden 24 Stunden später mit einer wässrigen Suspension enthaltend bis zu 200 ppm der zu prüfenden Verbindung bis zur Tropfnässe direkt besprüht. Man verwendet pro Testsubstanz zwei Pflanzen. Eine

Auswertung der erzielten Abtötungsrate erfolgt 24 und 72 Stunden nach Applikation. Der Versuch wird bei 21-22°C und etwa 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindung Nr. 1 gemäss Beispiel 1 ergibt bei 200 ppm, Verbindung Nr. 2.5 bei 3 ppm und die Verbindungen Nr. 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4 ergeben bei 50 ppm eine 80-100 %ige Mortalität in diesem Test.

Beispiel 10: Systemische Wirkung auf Myzus persicae

Bewurzelte Kohlpflanzen im 4- bis 5-Blatt-Stadium werden in Töpfe, welche 60 ccm Erde enthalten, verpflanzt. Anschliessend werden 50 ml einer wässrigen Formulierung der zu prüfenden Verbindung (erhalten aus einem 25%igen Spritzpulver) jeweils in einer Konzentration von 800 ppm direkt auf die Erde aufgegossen.

Nach 24 Stunden werden auf die oberirdischen Pflanzenteile der behandelten Pflanzen Blattläuse der Spezies *Myzus persicae* gesetzt und die Pflanzen mit Plastikzylindern überdeckt, um die Blattläuse vor einer eventuellen direkten Kontakt- oder Gaswirkung der Testsubstanz zu schützen.

Die Auswertung der erzielten %-Abtötung erfolgt 48 Stunden nach Versuchsbeginn. Pro Testsubstanz werden zwei Pflanzen, je eine in separaten Töpfen, verwendet. Der Versuch wird bei ca. 25°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

Beispiel 11: Blattpenetrations-Wirkung auf Aphis craccivora

In etwa 8 cm hohe Kunststoffbecher (Durchmesser etwa 6 cm) wird ein passender kleiner Zweig von *Vicia faba* gelegt, der mit Blattläusen der Spezies *Aphis craccivora* stark infiziert ist. Der Becher wird mit einem Kunststoffdeckel, der in der Mitte eine ausgestanzte Oeffnung von 2 cm Durchmesser aufweist, bedeckt. Auf die in dem Deckel befindliche Oeffnung wird ein Blatt einer *Vicia faba*-Pflanze

gelegt, ohne dieses Blatt von der eingetopften Pflanze abzutrennen. Das Blatt wird dann mit einem zweiten Lochdeckel auf dem Becher über der Oeffnung des ersten Deckels fixiert. Von der Unterseite her, d.h. durch die Oeffnung des ersten Deckels hindurch, infizieren nun die in dem Becher befindlichen Blattläuse das obenliegende Blatt der Futterpflanze. Auf der Oberseite wird auf das Blatt eine wässrige Zubereitung des zu prüfenden Wirkstoffes in einer Konzentration von 400 ppm mittels eines Pinsels gleichmässig aufgetragen. Es wird geprüft, ob die einseitig auf die Oberseite des Blattes der Futterpflanze aufgetragene Testsubstanz in genügender Menge durch das Blatt hindurch auf dessen Unterseite diffundiert, um dort saugende Blattläuse abzutöten.

Der Versuch wird bei etwa 20°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Auswertung auf %-Mortalität erfolgt 48 Stunden nach Wirkstoffapplikation.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

Beispiel 12: Frassgift-Wirkung auf Laodelphax striatellus und Nilaparvata lugens (Nymphen);

Der Test wird an wachsenden Pflanzen durchgeführt. Dazu werden jeweils 4 Reispflanzen (Dicke des Stengels 8 mm) mit einer Höhe von ca. 20 cm in Töpfe (Durchmesser von 8 cm) eingepflanzt.

Die Pflanzen werden auf einem Drehteller mit 100 ml einer acetonischen Lösung enthaltend 800 ppm des jeweiligen Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages erfolgt die Besiedlung jeder Pflanze mit je 20 Nymphen der Testtiere im dritten Stadium. Um die Zikaden am Entweichen zu hindern, wird über die besiedelten Pflanzen jeweils ein beidseitig offener Glaszylinder gestülpt und dieser mit einem Gaze-Deckel abgedeckt. Die Nymphen werden bis zum Erreichen des folgenden Entwicklungsstadiums über 10 Tage an der behandelten Pflanze gehalten. Die Auswertung auf %-Mortalität erfolgt 1, 4 und 8 Tage nach der Behandlung.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 zeigen gute Wirkung in diesem Test.

Beispiel 13: Ovizide Wirkung auf Laodelphax striatellus und Nilaparvata lugens;

Der Test wird an wachsenden Pflanzen durchgeführt. Jeweils 4 Reispflanzen (Dicke des Stengels 8 mm, Höhe ca. 20 cm) werden in Töpfe (Durchmesser von 8 cm) eingepflanzt.

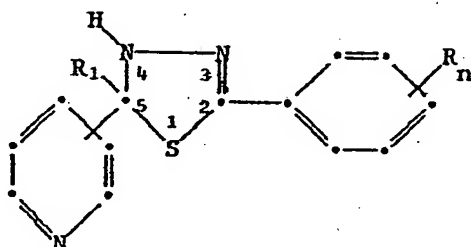
Die Pflanzen werden auf einem Drehteller mit 100 ml einer acetonischen Lösung enthaltend 400 ppm des jeweiligen Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wird jede Pflanze mit 3 adulten Weibchen besiedelt. Um die Tiere am Entweichen zu hindern, wird über jede besiedelte Pflanze ein Glaszylinder gestülpt und dieser mit einem Gaze-Deckel abgedeckt. Die Weibchen bleiben 4 Tage zur Eiablage auf der behandelten Pflanze und werden dann entfernt.

Etwa 8 Tage nach Besiedelung schlüpfen die jungen Zikaden, und es erfolgt die Auszählung. Aus dem Vergleich der Anzahl geschlüpfter Larven auf den behandelten Pflanzen zu den auf unbehandelten Kontrollpflanzen geschlüpften Tieren wird die prozentuale Mortalität bestimmt.

Verbindungen der Formel I bzw. Ia) gemäss Beispiel 1 und 2 zeigen in obigem Test gute ovizide Wirkung.

Patentansprüche für die Vertragsstaaten: DE, GB, FR, CH + LI, IT, NL, BE

1. Verbindung der Formel I



(I).

worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, substituiertes Phenylalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Pyridyloxy oder substituiertes Pyridyloxy bedeuten und

n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie die Salze und optischen Isomeren einer Verbindung der Formel I.

2. Verbindung der Formel I, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

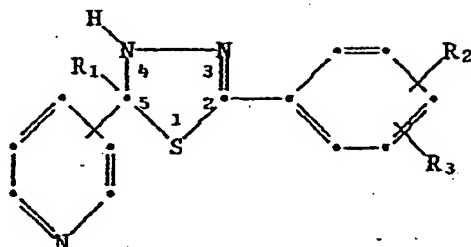
R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen oder C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen bedeuten und

n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie die Salze und optischen Isomeren einer Verbindung der Formel I.

3. Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass n für 1 oder 2 steht.

4. Verbindung gemäss Anspruch 3 der Formel Ia)



(Ia),

dadurch gekennzeichnet, dass

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro

bedeuten; sowie die Salze einer Verbindung der Formel Ia).

5. Verbindung der Formel Ia) gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass

R₁ Wasserstoff, Methyl oder Aethyl;

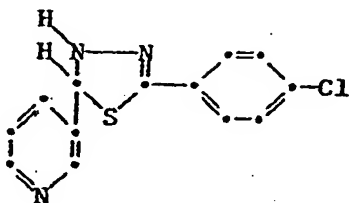
R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder in 2- und/oder 4-Stellung befindliches Halogen bedeuten.

6. Verbindung der Formel Ia) gemäss einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass R₃ Wasserstoff bedeutet.

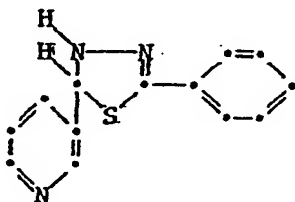
7. Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Wasserstoff bedeutet.

8. Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln I bzw. Ia) der Pyridylrest mit seiner 3-Stellung an die 5-Stellung des 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolringes gebunden ist.

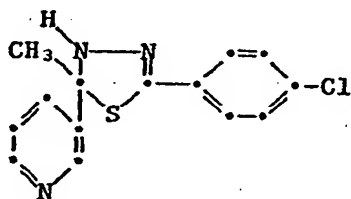
9. Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel



10. Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel



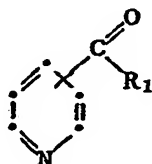
11. Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel



12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formeln I bzw.

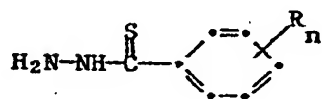
Ia) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der Formel II



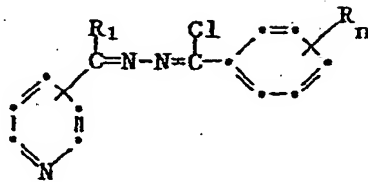
(II)

mit einer Verbindung der Formel III



(III), oder

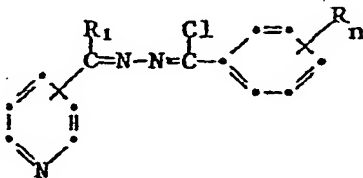
b) eine Verbindung der Formel IV



(IV) ,

mit einem Sulfid umgesetzt, wobei R_1 , R und n die unter Anspruch 1 bzw. 4 angegebenen Bedeutungen haben, und dass man gegebenenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I bzw. Ia in eines ihrer Salze überführt oder in ihre optischen Isomeren trennt.

13. Verbindung der Formel IV



(IV) ,

worin R_1 , R und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

14. Schädlingsbekämpfungsmittel, welches als aktive Komponente eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen enthält.

15. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina an Tieren und Pflanzen.

16. Verwendung gemäss Anspruch 15 zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten.

17. Verwendung gemäss Anspruch 16 zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden saugenden Insekten.

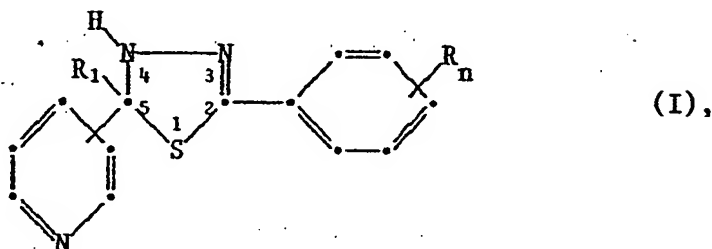
18. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schädlinge bzw. deren verschiedene Entwicklungsstadien und/oder ihren Aufenthaltsort mit

einer pestizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I bzw. Ia) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 oder mit einem Mittel enthaltend neben Zusatz- und Trägerstoffen eine pestizid wirksame Menge dieser Verbindung, in Kontakt bringt oder behandelt.

FO 7.5/EIC/cw*/sm*/we*

Patentansprüche für den Vertragsstaat: AT

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



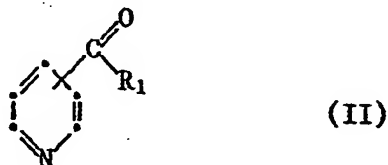
worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

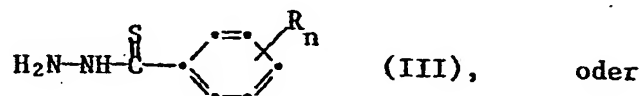
R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, substituiertes Phenylalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Pyridyloxy oder substituiertes Pyridyloxy bedeuten und

n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie der Salze und optischen Isomeren einer Verbindung der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man

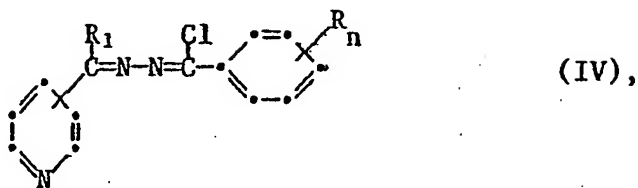
a) eine Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



b) eine Verbindung der Formel IV



mit einem Sulfid umgesetzt, wobei R_1 , R und n die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, und dass man gegebenenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I in eines ihrer Salze überführt oder in ihre optischen Isomeren trennt.

2. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, worin

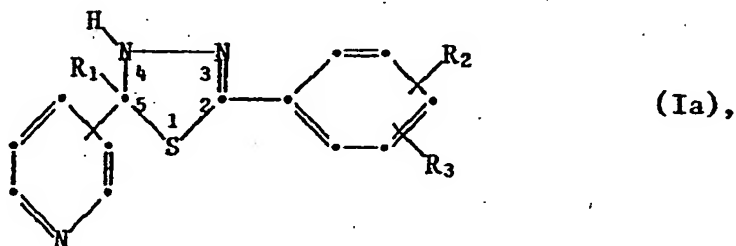
R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

R Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen bedeuten und

n für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie deren Salze und optischen Isomeren.

3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 oder 2, worin n für 1 oder 2 steht.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3 zur Herstellung einer Verbindung der Formel Ia)



worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Nitro bedeuten; sowie der Salze einer Verbindung der Formel Ia).

5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel Ia) gemäss Anspruch 4, worin

R₁ Wasserstoff, Methyl oder Aethyl;

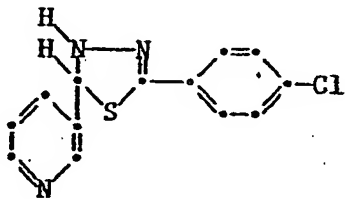
R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder in 2- und/oder 4-Stellung befindliches Halogen bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel Ia) gemäss einem der Ansprüche 4 oder 5, worin R₃ Wasserstoff bedeutet.

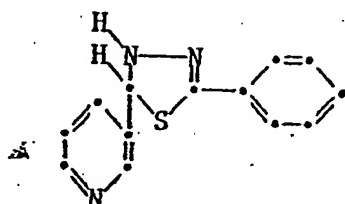
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, worin R₁ Wasserstoff bedeutet.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in den Formeln I bzw. Ia) der Pyridylrest mit seiner 3-Stellung an die 5-Stellung des 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolringes gebunden ist.

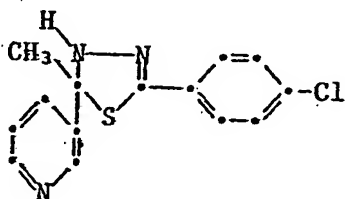
9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel



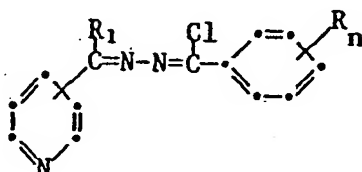
10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel



11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel

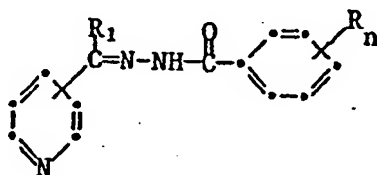


12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel IV gemäss Anspruch I.



(IV) ,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel V



(V)

mit SOCl_2 umgesetzt, wobei in den Formeln IV und V R_1 , R und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

13. Schädlingsbekämpfungsmittel, welches als aktive Komponente eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen enthält.

14. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina an Tieren und Pflanzen.

15. Verwendung gemäss Anspruch 14 zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten.

16. Verwendung gemäss Anspruch 15 zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden saugenden Insekten.

17. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schädlinge bzw. deren verschiedene Entwicklungsstadien und/oder ihren Aufenthaltsort mit einer pestizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I bzw. Ia) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 oder mit einem Mittel enthaltend neben Zusatz- und Trägerstoffen eine pestizid wirksame Menge dieser Verbindung, in Kontakt bringt oder behandelt.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 207 004
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86810286.4

(22) Anmeldetag: 23.06.86

(51) Int. Cl.²: C 07 D 417/04

C 07 D 417/14, A 01 N 43/82

(30) Priorität: 28.06.85 CH 2752/85
23.08.85 CH 3640/85
27.05.86 CH 2131/86

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.12.86 Patentblatt 86/52

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 09.03.88

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

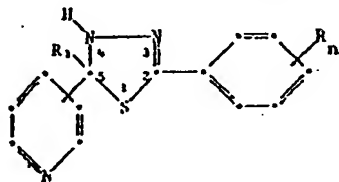
(72) Erfinder: Farooq, Saleem, Dr.
Kirchackerstrasse 27
CH-4422 Arisdorf(CH)

(72) Erfinder: Ehrenfreund, Josef, Dr.
Amselestrasse 11
CH-4123 Allschwil(CH)

(72) Erfinder: Waespe, Hans-Rudolf, Dr.
Feldstrasse 86
CH-4123 Allschwil(CH)

(54) Substituierte 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole.

(57) Neue gegebenenfalls substituierte 2-Phenyl-5-Pyridyl-
4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole der Formel



worin

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Halogenatomen, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Halogenatomen, Phenyl, substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, substituiertes Phenylalkyl, Phenoxy, substituiertes Phenoxy, Phenylthio, substituiertes Phenylthio, Pyridyloxy oder substituiertes Pyridyloxy bedeuten und für eine Zahl von 1 bis 5 steht; sowie deren Salze und optischen Isomeren; Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel zur Verwendung in der Schädlingsbekämpfung, insbesondere zur Bekämpfung von Pflanzen und Tiere befallenden Insekten. Die neuen Verbindungen weisen insbesondere gute Wirksamkeit gegen pflanzenschädigende saugende Insekten auf.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0207004

Nummer der Anmeldung

EP 86 81 0286

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP - A - 0 116 515 (CIBA-GEIGY) * Insgesamt *	1,17	C 07 D 417/04 C 07 D 417/14 A 01 N 43/82
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 D 417/00
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
Recherchenort		Prüfer	
Den Haag		ALLARD	
Abschlußdatum der Recherche			
19-08-1987			



GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthält bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden.
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

X MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung: sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Patentansprüche 1-12, 14-18: Thiadiazoline, ihre Herstellung und Verwendung
2. Patentanspruch 13: Offenkettige, nicht Schwefel enthaltende Ausgangsverbindungen

- ☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind.
- nämlich Patentansprüche:
- ☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen.

nämlich Patentansprüche: 1-12, 14-18